

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101417

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

(21)Application number : 08-275584

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

(72)Inventor : AOKI MASASHI
FUKAI KIYOSHI
HIRASAWA MASAOKI**(54) DIELECTRIC PORCELAIN AND COMPOSITION FOR PRODUCING DIELECTRIC PORCELAIN****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric porcelain, having a high relative permittivity and a high value of Q and further a low rate of change in resonance frequency for a temperature change by providing the dielectric porcelain with a composition of a perovskite compound and Bi at a molar ratio within a prescribed range.

SOLUTION: This dielectric porcelain is produced by preparing a perovskite compound represented by the formula {(a), (b), (c), (d), (e) and (f) are each the molar ratio of each element in the perovskite compound; $0 \leq (a) \leq 1.15$; $0 \leq (b) \leq 1.15$; $0 \leq (c) \leq 1.15$; $0.5 < (d) \leq 1$; $3 < (f) \leq 3.15$; $1 < [(a)+(b)+(c)] \leq 1.15$; $[(d)+(e)]$ is 1} and at 1.00 molar ratio of A site element/B site element when the part of $Sr_aBa_bCa_c$ is the A site and the part of Zr_dTi_e is the B site according to a solid-phase method, a coprecipitating method, a hydrothermal method, etc., then providing a composition in which Bi is contained in an amount of 1.5–20mol based on 100mol perovskite compound and Ti forms a solid solution in Zr by a method for adding and mixing one or more compounds containing the A site element and a bismuth compound such as Bi_2O_3 , etc., and further baking the resultant composition.

 $(Sr_aBa_bCa_c)Zr_dTi_eO_f$ **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the dielectric porcelain with which it is the perovskite compound expressed with the following empirical formula (1), and the dielectric porcelain which has Bi as a presentation, and these mole ratios are characterized by said Bi being 1.5-20 mols to 100 mols of said perovskite compounds.

(Sra Bab Cac)Zrd Tie Of (1)

Among a formula, a, b, c, d, e, and f express the mole ratio of each element in a perovskite compound, and have the following relation.

$0 \leq a \leq 1.150 \leq b \leq 1.150 \leq c \leq 1.150.5 < d \leq 13 \text{ -- } < \text{ -- } f \leq 3.151 < a+b+c \leq 1.15 \text{ d}+e=1 \text{ --}$ [Claim 2] The constituent for dielectric porcelain manufacture characterized by becoming dielectric porcelain according to claim 1 by calcinating.

[Claim 3] It is the constituent for dielectric porcelain manufacture according to claim 2 which is the amount from which it is the constituent for dielectric porcelain manufacture which comes to add a bismuth compound, and the addition of said bismuth compound is expressed with a mole ratio, and Bi becomes 1.5-20 mols to 100 mols of said perovskite compounds to the perovskite compound expressed with the following empirical formula (1).

(Sra Bab Cac)Zrd Tie Of (1)

Among a formula, a, b, c, d, e, and f express the mole ratio of each element in a perovskite compound, and have the following relation.

$0 \leq a \leq 1.150 \leq b \leq 1.150 \leq c \leq 1.150.5 < d \leq 13 \text{ -- } < \text{ -- } f \leq 3.151 < a+b+c \leq 1.15 \text{ d}+e=1 \text{ --}$ [Claim 4] The constituent for dielectric porcelain manufacture according to claim 2 or 3 with which Ti is dissolving to Zr.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the dielectric porcelain and the constituent for dielectric porcelain manufacture which are used mainly in a RF field.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the demand to the miniaturization of the communication terminal device used with these mobile communication system and advanced features is increasing with the rapid spread using RF fields, such as a land mobile radiotelephone and a cellular phone, of mobile communication system. Resonant elements, such as a resonator and a filter, are used for the communication terminal device, and in order to attain small advanced features of a communication terminal device, it is indispensable to it to attain small advanced features of these resonant elements.

[0003] Generally dielectric porcelain is used for the material of such a resonant element. Since the magnitude of a resonant element will be in inverse proportion to the square root of specific inductive capacity, the large thing as much as possible of the specific inductive capacity of dielectric porcelain is advantageous to the miniaturization of a resonant element. Moreover, in order to obtain the resonant element which is low loss even in a high frequency band, it is required for the Q value of dielectric porcelain to be large. Furthermore, in order to obtain the resonant element which can demonstrate the engine performance which was not dependent on temperature and was stabilized, it is required for the rate of change to the temperature change of the resonance frequency of dielectric porcelain to be small.

[0004] Moreover, after printing an internal electrode to the green sheet of the constituent for dielectric porcelain manufacture and making them into the laminating structure so that a laminating ceramic capacitor may see in order to realize small advanced features of a resonant element, the technique which carries out coincidence baking of the green sheet and internal electrode of this constituent for dielectric porcelain manufacture is proposed. Generally as an internal electrode of the resonant element used in such a high frequency band, the metal which has high conductivity, such as silver and copper, is used. Such a metal is also calcinated by the constituent for dielectric porcelain manufacture, and coincidence in an above-mentioned technique. Therefore, the constituent for dielectric porcelain manufacture sintered at temperature lower than the melting point of such a metal is called for. For example, to use silver as an internal electrode, the constituent for dielectric porcelain manufacture sintered below 960 degrees C is required.

[0005] However, TiO_4 which is the conventional common constituent for dielectric porcelain manufacture (ZrSn) The thing of a system, and $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ The thing of a system etc. needed to be calcinated at the elevated temperature 1300 degrees C or more.

[0006] The thing of a $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-CuO}$ system is indicated by JP,3-55170,A as a constituent for dielectric porcelain manufacture sintered at low temperature. However, the dielectric porcelain obtained from this thing had low Q value, and it was unsuitable for use in a high frequency band. Moreover, the constituent for dielectric porcelain manufacture for RFs which enabled sintering below of the melting point of a metal with high conductivity is indicated by electronics ceramics (Bandai, 23 (5), P24 (1992)) by using a silicate ingredient. However, the dielectric porcelain obtained from this thing had low specific inductive capacity, and it was disadvantageous for the miniaturization of a resonant element.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of the above, this invention has high specific inductive

capacity and Q value, is sintered dielectric porcelain with the small rate of change to the temperature change of resonance frequency, and a list at low temperature 1000 degrees C or less, and aims at offering the constituent for dielectric porcelain manufacture which can use silver and copper as an internal electrode in them.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This inventions are the perovskite compound expressed with the following empirical formula (1), and dielectric porcelain which has Bi as a presentation, and these mole ratios are dielectric porcelain characterized by said Bi being 1.5-20 mols to 100 mols of said perovskite compounds. (Sra Bab Cac)Zrd Tie Of (1)

Among a formula, a, b, c, d, e, and f express the mole ratio of each element, and have the following relation. This invention is explained in full detail less than $[0 \leq a \leq 1.150 \leq b \leq 1.150 \leq c \leq 1.150.5 < d \leq 13 < f \leq 3.151 < a+b+c \leq 1.15 \text{ } d+e=1]$.

[0009] The dielectric porcelain of this invention has as a presentation the perovskite compound expressed with the above-mentioned empirical formula (1), and Bi, and if Above Bi expresses with a mole ratio and 1.5-20 mols exist to the 100 mols of the above-mentioned perovskite compounds, the raw material, especially the manufacture approach, etc. will not be limited.

[0010] The constituent for dielectric porcelain manufacture which serves as the above-mentioned dielectric porcelain by calcinating as a raw material for manufacturing the above-mentioned dielectric porcelain, for example can be mentioned. Although it will not be limited especially if it becomes the above-mentioned dielectric porcelain by calcinating as the above-mentioned constituent for dielectric porcelain manufacture, it is the constituent for dielectric porcelain manufacture which comes to add a bismuth compound, for example to the perovskite compound expressed with the above-mentioned empirical formula (1), and the addition of said bismuth compound can express with a mole ratio, and can mention the constituent which is the amount from which Bi becomes 1.5-20 mols to 100 mols of said perovskite compounds.

[0011] In this specification, "" (Sra Bab Cac) part is called "A site" among the perovskite compound expressed with the empirical formula (1) which constitutes the above-mentioned constituent for dielectric porcelain manufacture, and the "Zrd Tie" part is called "B site." The above-mentioned A site is constituted by the compound containing Sr, Ba, or calcium (these elements are hereafter called "A site element"). it will limit, especially if it is the compound which will constitute A site by containing and calcinating A site element as a compound (henceforth "A site component compound") containing these A site elements -- not having -- for example, CaCO_3 , SrCO_3 , and BaCO_3 etc. -- it can mention. The above-mentioned B site is constituted by the compound containing Zr or Ti (these elements are hereafter called "B site element"). it will limit, especially if it is the compound which becomes if B site is constituted by containing and calcinating B site element as a compound (henceforth "B site component compound") containing these B site elements -- not having -- for example, ZrO_2 and TiO_2 etc. -- it can mention. the above-mentioned constituent for dielectric porcelain manufacture -- A site component compound, B site component compound, and Bi_2O_3 etc. -- it consists of a bismuth compound containing Bi.

[0012] Each mole ratio of Sr, Ba, and calcium is 0-1.15 among the elements which constitute the above-mentioned A site. The mole ratio of Zr is one or less among the elements which constitute the above-mentioned B site exceeding 0.5. Since the rate of a temperature change of resonance frequency (τ_{auf}) will separate from 0 greatly if it deviates from this range, it is limited to this range. The mole ratio of O which is configuration elements other than the above-mentioned A site and the above-mentioned B site becomes settled with the element which constitutes the above-mentioned A site, and is 3.15 or less exceeding 3.

[0013] The sum total (a+b+c) of the mole ratio of the element which constitutes the above-mentioned A site is 1.15 or less exceeding 1. If 1.15 is exceeded, it is disadvantageous for low temperature sintering, and since the fall of f0 Q is caused, it is limited to this range. The mole ratio of each above-mentioned element is the comparison numeric value which set to 1 the sum total (d+e) of the mole ratio of [Zr and Ti] the elements which constitute the above-mentioned B site. The sum total of the mole ratio of the element which constitutes the above-mentioned A site is always larger than the above (d+e). The description of the perovskite compound of this invention is in this point.

[0014] It is not limited especially as an approach of preparing the above-mentioned constituent for dielectric porcelain manufacture, for example, the following approaches etc. can be mentioned.

(1) one sort of the compound which contains A site element in this perovskite compound further by the approach that a solid phase technique, a coprecipitation method, a hydrothermal method, a sol gel process, the alkoxide method, etc. are conventionally well-known after obtaining the perovskite compound which are A site element / B site element (mole ratio) = 1.00 or two sorts or more, and Bi₂O₃ etc. -- the approach of adding and mixing the bismuth compound containing Bi.

[0015] (2) How to add and mix a bismuth compound further to this perovskite compound, after obtaining the perovskite compound which are $1.00 < \text{A site element} / \text{B site element (mole ratio)} \leq 1.15$ like the approach indicated above (1).

[0016] (3) How to mix the compound containing the above-mentioned A site element, the compound containing the above-mentioned B site element, and a bismuth compound, and to obtain the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention.

(4) A site element / B site element obtained like [after making the compound containing the above-mentioned A site element, and a bismuth compound react beforehand] the approach which indicated this reactant above (1) (mole ratio) = how to add and mix to the perovskite compound which is 1.00.

[0017] The above-mentioned constituent for dielectric porcelain manufacture is a constituent for dielectric porcelain manufacture which comes to add a bismuth compound to the perovskite compound expressed with the above-mentioned empirical formula (1), and the addition of the above-mentioned bismuth compound is an amount from which it expresses with a mole ratio and Bi becomes 1.5-20 mols to the 100 mols of the above-mentioned perovskite compounds. If the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention does not sinter that it is less than 1.5 mols at low temperature 1000 degrees C or less but it exceeds 20 mols, the fall of the Q value of the dielectric porcelain obtained by sintering the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention will be caused. More preferably, it is 3-15 mols and is 5-10 mols still more preferably.

[0018] Above Bi is added by the above-mentioned perovskite compound as a bismuth compound. Although it is not limited especially as the above-mentioned bismuth compound, for example, the bismuth oxide (Bi₂O₃) etc. is mentioned, the temporary-quenching process for obtaining a perovskite compound, the compound which can compound the bismuth oxide at the sintering process for manufacturing dielectric porcelain, for example, a carbonic acid bismuth, bismuth hydroxide, etc. can also be used.

[0019] As for the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention, it is desirable that it is what is dissolving to Zr whose Ti is the component of the above-mentioned perovskite compound. the above-mentioned perovskite compound -- BaTiO₃, CaTiO₃, and SrTiO₃ etc. -- although the technique which makes small the rate of change to the temperature change of the resonance frequency of the dielectric porcelain obtained by adding is well-known -- the above BaTiO₃, CaTiO₃, and SrTiO₃ etc. -- fully sintering at low temperature is difficult for the added constituent for dielectric porcelain manufacture. In this invention, though the rate of change to the temperature change of the resonance frequency of the dielectric porcelain obtained by making Ti exist in the condition of having dissolved to Zr which is the component of the above-mentioned perovskite compound is made small, it shall fully sinter also at low temperature.

[0020] In the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention, the particle growth process at the time of sintering and the dielectric characteristics of dielectric porcelain obtained are controllable by adding various kinds of well-known additives conventionally. It is not limited especially as the above-mentioned additive, for example, the compound of elements, such as rare-earth-elements; aluminum; Si; Mg, such as transition-metals element; Y, such as Mn, Fe, Co, Nb, and nickel, and Dy, Nd, Sm, etc. can be mentioned. The above-mentioned additive can be added in the proper phase to preparation and baking of the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention.

[0021] A perovskite compound and Bi exist substantially during the presentation, or, as for the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention, A site component compound, B site component compound, and Bi exist substantially. It is guessed that Bi generates the effective compound as a low-temperature-sintering assistant by reacting with A site element of a perovskite compound. For this reason, the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention can fully be sintered at low temperature 1000 degrees C or less, and becomes possible [using metals which have high conductivity, such as silver and copper, as an internal electrode] also in the resonant element manufactured by carrying out coincidence baking of the constituent for dielectric porcelain manufacture, and the internal electrode. Furthermore, by calcinating, the

dielectric porcelain obtained high specific inductive capacity and Q value, and its rate of change to the temperature change of resonance frequency is small. Therefore, according to the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention, the miniaturization of a resonant element and advanced features can be attained.

[0022]

[Example] Although an example is hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples.

[0023] The commercial high grade CaCO_3 and (cull seed company make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) were used as an example 1 (sample No.1-10) start raw material. Weighing capacity combination of each raw material was carried out so that calcium/Zr (mole ratio) might serve as a value shown in Table 1. In addition, it is usually ZrO_2 . In inside, it is about 2% of the weight of HfO_2 as an impurity. It is ZrO_2 although it exists. In order to carry out same behavior, it converted as Zr.

[0024] About weighing capacity combination fine particles, it is 3mmphi ZrO_2 . The ball was made into media and wet blending was carried out for 30 minutes with the planet ball mill in the nylon pot through pure water. Temporary quenching was carried out at 1100 degrees C among [after drying the obtained slurry] atmospheric air for 2 hours. The obtained temporary-quenching powder is put into a nylon pot, and it is 3mmphi ZrO_2 as media and a medium, respectively. Wet grinding was carried out for 30 minutes with the planet ball mill using a ball and pure water. An X diffraction and fluorescence X rays analyzed the obtained powder, and it checked that it was the perovskite compound which has the presentation of a mole ratio shown in Table 1.

[0025] Next, it is after weighing capacity ("mol" of the column of an accessory constituent expresses the rate to 100 mols of principal components among Table 1.) so that it may become the presentation which shows Bi 2O_3 (special grade chemical) in Table 1. It is the same all over the following and Table 1 and 2. CaZrO_3 obtained previously Wet blending was carried out to powder by the same approach as the above. In addition, 8% of the weight of the polyvinyl alcohol (PVA) water solution was corned after drying the obtained mixed slurry to fine particles 10% of the weight. It is granulation powder 1000kg/cm² Pressing was carried out and the Green pellet with a diameter of 10mm was obtained. After carrying out pressurization cleaning of this Green pellet at the temperature of 400 degrees C, it calcinated at predetermined temperature for 4 hours, and dielectric porcelain was obtained.

[0026] Both sides were ground in parallel so that thickness might become about [of a diameter] 1/2 about the obtained dielectric porcelain, and it cleaned ultrasonically in the acetone, and the dielectric characteristics in a microwave band were measured after desiccation. The dielectric characteristics in a microwave band asked for specific inductive capacity and f₀ Q by the dielectric resonator method using the network analyzer (H.P. 8510C, product made from YOKOGAWA Hewlett Packard). Resonance frequency is 6-10GHz, and the rate of a temperature change of resonance frequency (tauf) was measured among 25-80 degrees C. It asked for sintered density by the Archimedes method. The result was shown in Table 1.

[0027] CaZrO_3 obtained in the example of comparison 1 (sample No.23) example 1 Although the Green pellet was calcinated like the example 1, without making Bi 2O_3 (special grade chemical) exist to powder, at 1000 degrees C, it did not sinter at all.

[0028] (24 Sample No. 25) CaZrO_3 of calcium/Zr(mole ratio) ≤ 1.00 Wet blending was carried out like the example 1 after weighing capacity so that it might become the presentation which shows Bi 2O_3 (special grade chemical) in Table 1 to powder. After drying the obtained mixture, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C.

[0029] (Sample No.26) calcium/Zr(mole ratio) > 1.15 CaZrO_3 Wet blending was carried out like the example 1 after weighing capacity so that it might become the presentation which shows Bi 2O_3 (special grade chemical) in Table 1 to powder. After drying the obtained mixture, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C.

[0030] Dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having used the commercial high grade SrCO_3 and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example 2 (sample No.11) start raw material. The result was shown in Table 1.

[0031] Dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having used commercial SrCO_3 and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) commercial BaCO_3 (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) as an example 3 (sample No.12) start raw material. The result was shown in Table 1.

[0032] Dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having used commercial SrCO_3 and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) commercial CaCO_3 (cull seed company make) as an example 4 (sample No.13) start raw material. The result was shown in Table 1.

[0033] the bismuth of example 5 (sample No.14-18) additive -- $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 1. In addition, $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ CaCO_3 and (cull seed company make) Bi_2O_3 (special grade chemical) were mixed after weighing capacity so that it might become the presentation of $\text{CaO/Bi}_2\text{O}_3$ =(mole ratio) 1/1, and among atmospheric air, at 750 degrees C, temporary quenching was carried out for 2 hours, and it obtained.

[0034] the bismuth of example 6 (sample No.19) additive -- $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 1. In addition, $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$ SrCO_3 and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) Bi_2O_3 (special grade chemical) were mixed after weighing capacity so that it might become the presentation of $\text{SrO/Bi}_2\text{O}_3$ =(mole ratio) 1/1, and among atmospheric air, at 750 degrees C, temporary quenching was carried out for 2 hours, and it obtained.

[0035] the bismuth of example 7 (sample No.20) additive -- $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 1. In addition, $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3$ BaCO_3 and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) Bi_2O_3 (special grade chemical) were mixed after weighing capacity so that it might become the presentation of $\text{BaO/Bi}_2\text{O}_3$ =(mole ratio) 1/1, and among atmospheric air, at 650 degrees C, temporary quenching was carried out for 2 hours, and it obtained.

[0036] SrCO_3 of marketing as an example 8 (sample No.21) start raw material, and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) -- using -- the bismuth of an additive -- $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 1.

[0037] BaCO_3 of marketing as an example 9 (sample No.22) start raw material, and (Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) -- using -- the bismuth of an additive -- $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 1.

[0038] having used the commercial high grade CaCO_3 (cull seed company make), ZrO_2 , and (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) TiO_2 (Showa Denko K.K. make) as an example 10 (27 sample No. 28) start raw material, and a list -- the bismuth of an additive -- $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 except having added. The result was shown in Table 2.

[0039] It is CaZrO_3 like an example 1, using CaCO_3 and (cull seed company make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example 11 (29 sample No. 30) start raw material. It obtained. Next, $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ which carried out weighing capacity so that it might become the presentation shown in Table 2 CaZrO_3 obtained previously Wet blending was carried out like the example 1. Dielectric porcelain was obtained and evaluated like the example 1 after drying a mixed slurry. The result was shown in Table 2. It sintered at 950 degrees C, and although it was within the limits of this invention, the rate of a temperature change of resonance frequency (τ_{auf}) became large at the negative side. In addition, $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ CaCO_3 and (cull seed company make) Bi_2O_3 (special grade chemical) are mixed after weighing capacity so that it may become the presentation of $\text{CaO/Bi}_2\text{O}_3$ =(mole ratio) 1/1, and temporary quenching was able to be carried out at 750 degrees C among atmospheric air for 2 hours.

[0040] CaZrO_3 obtained in the example of comparison 2 (sample No.31) example 11 powder -- receiving -- the bismuth of an additive -- $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$ ***** -- although calcinated like the example 1 except having added, at 950 degrees C, it did not sinter at all.

[0041] It is made to be the same as that of an example 1, using CaCO_3 and (cull seed company make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example of comparison 3 (sample No.32) start raw material. CaZrO_3 It obtains, next is Bi_2O_3 . CaZrO_3 which carried out weighing capacity so that it might become the presentation which shows CaTiO_3 (τ_{auf} improvement agent) in Table 2, and was obtained previously Wet blending was carried out like the example 1. After drying a mixed slurry, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C.

[0042] It is made to be the same as that of an example 1, using CaCO_3 and (cull seed company make) ZrO_2 (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example of comparison 4 (sample No.33) start raw material. CaZrO_3 It obtains, next is Bi_2O_3 . CaZrO_3 which carried out weighing capacity so that it might become the

presentation which shows SrTiO₃ (tauf improvement agent) in Table 2, and was obtained previously Wet blending was carried out like the example 1. After drying a mixed slurry, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C.

[0043] It is CaZrO₃ like an example 1, using CaCO₃ and (cull seed company make) ZrO₂ (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example of comparison 5 (sample No.34) start raw material. It obtains, next is CaO-Bi₂O₃. CaTiO₃ CaZrO₃ which carried out weighing capacity so that it might become the presentation shown in Table 2, and was obtained previously Wet blending was carried out like the example 1. After drying a mixed slurry, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C. In addition, CaO-Bi₂O₃ CaCO₃ and (cull seed company make) Bi₂O₃ (special grade chemical) were mixed after weighing capacity so that it might become the presentation of CaO/Bi₂O₃ =(mole ratio) 1/1, and among atmospheric air, at 750 degrees C, temporary quenching was carried out for 2 hours, and it obtained.

[0044] It is CaZrO₃ like an example 1, using CaCO₃ and (cull seed company make) ZrO₂ (new Nippon Kinzoku Co., Ltd. make) as an example of comparison 6 (sample No.35) start raw material. It obtains, next is CaO-Bi₂O₃. SrTiO₃ CaZrO₃ which carried out weighing capacity so that it might become the presentation shown in Table 2, and was obtained previously Wet blending was carried out like the example 1. After drying a mixed slurry, although calcinated like the example 1, it did not sinter at 950 degrees C. In addition, CaO-Bi₂O₃ It mixed after weighing capacity, temporary quenching was carried out for 750-degree-C 2 hours in atmospheric air, and CaCO₃ and (cull seed company make) Bi₂O₃ (special grade chemical) were obtained so that it might become the presentation of CaO/Bi₂O₃ =(mole ratio) 1/1.

[0045]

[Table 1]

	No	主 成 分 組 成		融 分	焼成温度 (℃)	焼結密度 (g/cm ³)	比誘電率	f・Q (GHz)	τ f (ppm/℃)
			X						
実施例 1	1	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}	1.01	Bi 3.86 mol	900	4.54	28.1	10900	-7
	2			950	4.52	28.1	16900	-7	
	3		1.03	Bi 7.76 mol	900	4.62	28.6	6700	-10
	4			950	4.73	30.1	11000	-10	
	5		1.05	Bi 7.81 mol	950	4.58	28.0	8200	-13
	6		1.10	Bi 7.94 mol	950	4.50	—	—	—
	7		1.03	Bi 15.5 mol	900	4.86	29.4	3600	-29
	8			950	4.90	29.5	3800	-29	
	9		1.10	Bi 15.9 mol	950	4.77	28.1	5400	-17
	10		1.15	Bi 16.1 mol	950	4.75	27.5	1100	—
実施例 2	11	Sr _{1-x} Zr _{1-x} O _{3-x}		Bi 9.87 mol	950	5.53	31.1	1100	—
実施例 3	12	(Ba _{0.56} Sr _{0.44}) _{1-0.032x} 1.0003.03		Bi 11.1 mol	950	5.95	36.8	1000	—
実施例 4	13	(Sr _{0.96} Ca _{0.04}) _{1-0.032x} 1.0003.03		Bi 9.76 mol	950	5.50	31.0	1000	—
実施例 5	14	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O ₃		Bi 4.00 mol	950	4.52	28.3	15800	-7
	15			Bi 10.0 mol	900	4.73	28.9	8900	-15
	16			950	4.77	29.5	8900	-15	
	17			Bi 20.0 mol	900	4.92	28.8	5800	-27
	18			950	4.93	28.9	5500	-27	
実施例 6	19	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O ₃		Bi 10.0 mol	950	4.82	29.7	8700	-16
実施例 7	20	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O ₃		Bi 10.0 mol	950	4.75	28.9	7300	+1
実施例 8	21	Sr _{1-x} Zr _{1-x} O ₃		Bi 10.0 mol	950	5.50	31.0	1000	—
実施例 9	22	Ba _{1-x} Zr _{1-x} O ₃		Bi 10.0 mol	950	6.15	38.3	2000	—
比較例 1	23	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}	1.03	Bi 0.00 mol	1000	焼結せず	—	—	—
	24		0.99	Bi 15.3 mol	950	焼結せず	—	—	—
	25		1.00	Bi 7.70 mol	950	焼結せず	—	—	—
	26		1.20	Bi 16.4 mol	950	焼結せず	—	—	—

[0046]
[Table 2]

	No	主成分組成	融分	焼成温度 (℃)	焼結密度 (g/cm ³)	比誘電率	f ₀ Q (GHz)	τ f (ppm/℃)
実施例 10	27	Ca _{1.00} Zr _{0.99} Ti _{0.01} O ₃	Bi 20.0 mol	950	4.90	31.0	6000	±0
	28	Ca _{1.00} Zr _{0.97} Ti _{0.03} O ₃	Bi 10.0 mol	950	4.77	30.0	9000	±0
実施例 11	29	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 20.0 mol	950	4.93	28.9	5500	-27
	30		Bi 10.0 mol	950	4.77	29.5	8900	-15
比較例 2	31	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 1.00 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 3	32	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O _{3.03}	Bi 15.5 mol CaTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 4	33		Bi 15.5 mol SrTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 5	34	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 10.0 mol CaTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 6	35		Bi 10.0 mol SrTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—

[0047]

[Effect of the Invention] Since the dielectric porcelain of this invention consists of an above-mentioned configuration, it has high specific inductive capacity and Q value, and its rate of change to the temperature change of resonance frequency is small. Moreover, since the constituent for dielectric porcelain manufacture of this invention can be sintered at low temperature 1000 degrees C or less, silver and copper can be used for it as an internal electrode.

[Translation done.]

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-101417

(43)Date of publication of application : 21.04.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/48

(21)Application number : 08-275584

(71)Applicant : SAKAI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

(72)Inventor : AOKI MASASHI
FUKAI KIYOSHI
HIRASAWA MASAOKI**(54) DIELECTRIC PORCELAIN AND COMPOSITION FOR PRODUCING DIELECTRIC PORCELAIN****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dielectric porcelain, having a high relative permittivity and a high value of Q and further a low rate of change in resonance frequency for a temperature change by providing the dielectric porcelain with a composition of a perovskite compound and Bi at a molar ratio within a prescribed range.

SOLUTION: This dielectric porcelain is produced by preparing a perovskite compound represented by the formula $\{(a), (b), (c), (d), (e) \text{ and } (f) \text{ are each the molar ratio of each element in the perovskite compound; } 0 \leq (a) \leq 1.15; 0 \leq (b) \leq 1.15; 0 \leq (c) \leq 1.15; 0.5 < (d) \leq 1; 3 < (f) \leq 3.15; 1 < [(a)+(b)+(c)] \leq 1.15; [(d)+(e)] \text{ is } 1 \text{ and at 1.00 molar ratio of A site element/B site element when the part of } Sr_aBa_bCa_c \text{ is the A site and the part of } Zr_dTi_e \text{ is the B site according to a solid-phase method, a coprecipitating method, a hydrothermal method, etc., then providing a composition in which Bi is contained in an amount of 1.5-20mol based on 100mol perovskite compound and Ti forms a solid solution in Zr by a method for adding and mixing one or more compounds containing the A site element and a bismuth compound such as } Bi_2O_3, \text{ etc., and further baking the resultant composition.}$

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

19.09.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-101417

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月21日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/48

C 0 4 B 35/48

D

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-275584

(22) 出願日 平成 8 年(1996) 9 月25日

(71) 出願人 000174541

堺化学工業株式会社

大阪府堺市戎之町西 1 丁 1 番23号

(72) 発明者 青木 昌史

堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会
社内

(72) 発明者 深井 清志

堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会
社内

(72) 発明者 平澤 政明

堺市戎島町 5 丁 1 番地 堺化学工業株式会
社内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器及び誘電体磁器製造用組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い比誘電率及びQ値を有し、共振周波数の温度変化に対する変化率が小さい誘電体磁器、並びに、1000℃以下の低温で焼結し、銀、銅を内部電極として使用することができる誘電体磁器製造用組成物を提供する。

【解決手段】 下記組成式(1)で表されるペロブスカイト化合物、及び、Biを組成として有する誘電体磁器であって、これらのモル比は、前記ペロブスカイト化合物100モルに対して、前記Biが1.5~20モルである誘電体磁器。

$(S_{ra} B_{ab} C_{ac}) Z_{rd} T_{ie} O_f$ (1)

式中、a、b、c、d、e及びfは、ペロブスカイト化合物中のそれぞれの元素のモル比を表し、以下の関係を有する。

$0 \leq a \leq 1.15$

$0 \leq b \leq 1.15$

$0 \leq c \leq 1.15$

$0.5 < d \leq 1$

$3 < f \leq 3.15$

$1 < a + b + c \leq 1.15$

$d + e = 1$

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物、及び、Bi を組成として有する誘電体磁器であって、これらのモル比は、前記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して、前記 Bi が 1.5 ~ 20 モルであることを特徴とする誘電体磁器。



式中、a、b、c、d、e 及び f は、ペロブスカイト化合物中のそれぞれの元素のモル比を表し、以下の関係を有する。

$$0 \leq a \leq 1.15$$

$$0 \leq b \leq 1.15$$

$$0 \leq c \leq 1.15$$

$$0.5 < d \leq 1$$

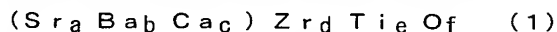
$$3 < f \leq 3.15$$

$$1 < a + b + c \leq 1.15$$

$$d + e = 1$$

【請求項 2】 焼成することにより請求項 1 記載の誘電体磁器となることを特徴とする誘電体磁器製造用組成物。

【請求項 3】 下記組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物に対して、ビスマス化合物を添加してなる誘電体磁器製造用組成物であって、前記ビスマス化合物の添加量は、モル比で表して、前記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して Bi が 1.5 ~ 20 モルとなる量である請求項 2 記載の誘電体磁器製造用組成物。



式中、a、b、c、d、e 及び f は、ペロブスカイト化合物中のそれぞれの元素のモル比を表し、以下の関係を有する。

$$0 \leq a \leq 1.15$$

$$0 \leq b \leq 1.15$$

$$0 \leq c \leq 1.15$$

$$0.5 < d \leq 1$$

$$3 < f \leq 3.15$$

$$1 < a + b + c \leq 1.15$$

$$d + e = 1$$

【請求項 4】 Ti が Zr に固溶している請求項 2 又は 3 記載の誘電体磁器製造用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、主として高周波領域で使用する誘電体磁器及び誘電体磁器製造用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、自動車電話、携帯電話等の高周波領域を利用する移動体通信システムの急激な普及に伴い、これら移動体通信システムで用いられる通信端末機器の小型化、高機能化に対する要求が高まっている。通信端末機器には、共振器、フィルター等の共振素子が用

いられており、通信端末機器の小型高機能化を達成するためには、これら共振素子の小型高機能化を図ることが不可欠である。

【0003】 このような共振素子の素材には、一般的に、誘電体磁器が使用されている。共振素子の大きさは比誘電率の平方根に反比例することとなるので、誘電体磁器の比誘電率はできるだけ大きいことが共振素子の小型化に有利である。また、高周波帯域でも低損失である共振素子を得るためには、誘電体磁器の Q 値が大きいことが必要である。更に、温度に依存せず安定した性能を発揮することができる共振素子を得るためには、誘電体磁器の共振周波数の温度変化に対する変化率が小さいことが必要である。

【0004】 また、共振素子の小型高機能化を実現するため、積層磁器コンデンサーに見られるように、誘電体磁器製造用組成物のグリーンシートに内部電極を印刷してそれらを積層構造体にした後、この誘電体磁器製造用組成物のグリーンシートと内部電極とを同時焼成する技術が提案されている。このような高周波帯域で使用される共振素子の内部電極としては、一般に、銀、銅等の高い導電率を有する金属が使用されている。上述の技術においては、このような金属も誘電体磁器製造用組成物と同時に焼成される。従って、このような金属の融点よりも低い温度で焼結する誘電体磁器製造用組成物が求められている。例えば、銀を内部電極として使用する場合は、960℃以下で焼結する誘電体磁器製造用組成物が必要である。

【0005】 しかしながら、従来の一般的な誘電体磁器製造用組成物である (ZrSn)TiO₄ 系のものや、BaO-Nd₂O₃-TiO₂ 系のもの等は、1300℃以上の高温で焼成する必要があった。

【0006】 特開平 3-55170 号公報には、低温で焼結する誘電体磁器製造用組成物として、ZrO₂-TiO₂-CuO 系のものが開示されている。しかしながら、このものから得られる誘電体磁器は、Q 値が低く、高周波帯域での使用には不向きであった。また、エレクトロニクスセラミクス (萬代、23 (5)、P24 (1992)) には、ケイ酸塩材料を用いることにより、導電率が高い金属の融点以下でも焼結可能とした高周波用の誘電体磁器製造用組成物が開示されている。しかしながら、このものから得られる誘電体磁器は、比誘電率が低く、共振素子の小型化には不利であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑み、高い比誘電率及び Q 値を有し、共振周波数の温度変化に対する変化率が小さい誘電体磁器、並びに、1000℃以下の低温で焼結し、銀、銅を内部電極として使用することができる誘電体磁器製造用組成物を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記組成式
(1) で表されるペロブスカイト化合物、及び、Bi を組成として有する誘電体磁器であって、これらのモル比は、前記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して、前記 Bi が 1.5 ~ 20 モルであることを特徴とする誘電体磁器である。



式中、a、b、c、d、e 及び f は、それぞれの元素のモル比を表し、以下の関係を有する。

$$0 \leq a \leq 1.15$$

$$0 \leq b \leq 1.15$$

$$0 \leq c \leq 1.15$$

$$0.5 < d \leq 1$$

$$3 < f \leq 3.15$$

$$1 < a + b + c \leq 1.15$$

$$d + e = 1$$

以下に本発明を詳述する。

【0009】本発明の誘電体磁器は、上記組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物及び Bi を組成として有するものであり、かつ、上記 Bi が、モル比で表して、上記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して 1.5 ~ 20 モル存在するものであれば、その原料、製造方法等は特に限定されるものではない。

【0010】上記誘電体磁器を製造するための原料としては、例えば、焼成することにより上記誘電体磁器となる誘電体磁器製造用組成物等を挙げることができる。上記誘電体磁器製造用組成物としては、焼成することにより上記誘電体磁器となるものであれば特に限定されないが、例えば、上記組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物に対して、ビスマス化合物を添加してなる誘電体磁器製造用組成物であって、前記ビスマス化合物の添加量が、モル比で表して、前記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して Bi が 1.5 ~ 20 モルとなる量である組成物等を挙げることができる。

【0011】本明細書においては、上記誘電体磁器製造用組成物を構成する組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物中、「 $(Sr_a Ba_b Ca_c)$ 」部分を「A サイト」といい、「 $Zr_d Ti_e$ 」部分を「B サイト」という。上記 A サイトは、Sr、Ba 又は Ca (以下、これらの元素を「A サイト元素」という) を含む化合物により構成される。これらの A サイト元素を含む化合物 (以下「A サイト成分化合物」という) としては、A サイト元素を含有し、焼成することにより A サイトを構成することとなる化合物であれば特に限定されず、例えば、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 等を挙げることができる。上記 B サイトは、Zr 又は Ti (以下、これらの元素を「B サイト元素」という) を含む化合物により構成される。これらの B サイト元素を含む化合物 (以下「B サイト成分化合物」という) としては、B サイト元素を含有し、焼成することにより B サイトを構成

することとなる化合物であれば特に限定されず、例えば、 ZrO_2 、 TiO_2 等を挙げることができる。上記誘電体磁器製造用組成物は、A サイト成分化合物と、B サイト成分化合物と、 Bi_2O_3 等の Bi を含むビスマス化合物とからなる。

【0012】上記 A サイトを構成する元素のうち、Sr、Ba 及び Ca のそれぞれのモル比は、0 ~ 1.15 である。上記 B サイトを構成する元素のうち、Zr のモル比は、0.5 を超えて 1 以下である。この範囲を逸脱すると共振周波数の温度変化率 (τf) が 0 から大きく離れるので、この範囲に限定される。上記 A サイト及び上記 B サイト以外の構成元素である O のモル比は、上記 A サイトを構成する元素により定まり、3 を超えて 3.15 以下である。

【0013】上記 A サイトを構成する元素のモル比の合計 ($a + b + c$) は、1 を超えて 1.15 以下である。1.15 を超えると低温焼結に不利であり、f0 Q の低下を招くので、この範囲に限定される。上記各元素のモル比は、上記 B サイトを構成する元素のうち Zr と Ti のモル比の合計 ($d + e$) を 1 とした比較数値である。上記 A サイトを構成する元素のモル比の合計は、上記 ($d + e$) よりも常に大きい。本発明のペロブスカイト化合物の特徴は、この点にある。

【0014】上記誘電体磁器製造用組成物を調製する方法としては特に限定されず、例えば、以下のような方法等を挙げることができる。

(1) 固相法、共沈法、水熱法、ゾルゲル法、アルコールシンド法等の従来公知の方法により、A サイト元素/B サイト元素 (モル比) = 1.00 であるペロブスカイト化合物を得た後、このペロブスカイト化合物に、更に、A サイト元素を含む化合物の 1 種又は 2 種以上、及び、 Bi_2O_3 等の Bi を含むビスマス化合物を添加、混合する方法。

【0015】(2) 上記 (1) に記載した方法と同様にして、 $1.00 < A \text{ サイト元素} / B \text{ サイト元素 (モル比)} B \leq 1.15$ であるペロブスカイト化合物を得た後、このペロブスカイト化合物に、更に、ビスマス化合物を添加、混合する方法。

【0016】(3) 上記 A サイト元素を含む化合物、上記 B サイト元素を含む化合物、及び、ビスマス化合物を混合して、本発明の誘電体磁器製造用組成物を得る方法。

(4) 上記 A サイト元素を含む化合物、及び、ビスマス化合物を予め反応させた後、この反応物を、上記 (1) に記載した方法と同様にして得られる A サイト元素/B サイト元素 (モル比) = 1.00 であるペロブスカイト化合物に添加、混合する方法。

【0017】上記誘電体磁器製造用組成物は、上記組成式 (1) で表されるペロブスカイト化合物に対して、ビスマス化合物を添加してなる誘電体磁器製造用組成物で

あって、上記ビスマス化合物の添加量は、モル比で表して、上記ペロブスカイト化合物 100 モルに対して Bi が 1.5 ~ 20 モルとなる量である。1.5 モル未満であると、本発明の誘電体磁器製造用組成物が 1000℃ 以下の低温で焼結せず、20 モルを超えると、本発明の誘電体磁器製造用組成物を焼結することにより得られる誘電体磁器の Q 値の低下を招く。より好ましくは、3 ~ 15 モルであり、更に好ましくは、5 ~ 10 モルである。

【0018】上記 Bi は、ビスマス化合物として上記ペロブスカイト化合物に添加される。上記ビスマス化合物としては特に限定されず、例えば、酸化ビスマス (Bi₂O₃) 等が挙げられるが、ペロブスカイト化合物を得るための仮焼工程や、誘電体磁器を製造するための焼結工程で酸化ビスマス合成し得るような化合物、例えば、炭酸ビスマス、水酸化ビスマス等を用いることもできる。

【0019】本発明の誘電体磁器製造用組成物は、Ti が上記ペロブスカイト化合物の構成要素である Zr に固溶しているものであることが好ましい。上記ペロブスカイト化合物に、BaTiO₃、CaTiO₃、SrTiO₃ 等を添加することにより、得られる誘電体磁器の共振周波数の温度変化に対する変化率を小さくする技術は公知であるが、上記 BaTiO₃、CaTiO₃、SrTiO₃ 等が添加された誘電体磁器製造用組成物は、低温で十分に焼結することが難しい。本発明においては、Ti を上記ペロブスカイト化合物の構成要素である Zr に固溶した状態で存在させることにより、得られる誘電体磁器の共振周波数の温度変化に対する変化率を小さくしながらも、低温でも十分に焼結するものとすることができる。

【0020】本発明の誘電体磁器製造用組成物においては、従来公知の各種の添加剤を添加することにより、焼結する際の粒子成長過程や、得られる誘電体磁器の誘電特性を制御することができる。上記添加剤としては特に限定されず、例えば、Mn、Fe、Co、Nb、Ni 等の遷移金属元素；Y、Dy、Nd、Sm 等の希土類元素；Al；Si；Mg 等の元素の化合物等を挙げることができる。上記添加剤は、本発明の誘電体磁器製造用組成物の調製及び焼成までの適宜の段階で添加することができる。

【0021】本発明の誘電体磁器製造用組成物は、その組成中に、ペロブスカイト化合物及び Bi が実質的に存在するか、又は、A サイト成分化合物、B サイト成分化合物、及び、Bi が実質的に存在するものである。Bi は、ペロブスカイト化合物の A サイト元素と反応することにより、低温焼結助剤として有効な化合物を生成すると推察される。このため、本発明の誘電体磁器製造用組成物は、1000℃ 以下の低温で十分に焼結することができ、誘電体磁器製造用組成物と内部電極とを同時焼成

することにより製造される共振素子においても、高い導電率を有する銀、銅等の金属を内部電極として用いることが可能となる。更に、焼成することにより得られる誘電体磁器は、高い比誘電率及び Q 値を有し、また、共振周波数の温度変化に対する変化率が小さいものである。従って、本発明の誘電体磁器製造用組成物によれば、共振素子の小型化、高機能化を達成することができる。

【0022】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0023】実施例 1

(試料 No. 1 ~ 10) 出発原料として市販の高純度 CaCO₃ (カルシード社製) 及び ZrO₂ (新日本金属社製) を用いた。それぞれの原料を、Ca/Zr (モル比) が表 1 に示す値となるように秤量配合した。なお、通常、ZrO₂ 中には不純物として 2 重量% 程度の HfO₂ が存在するが、ZrO₂ と同様の挙動をするため、Zr として換算した。

【0024】秤量配合粉体を、3mmφ ZrO₂ ボールをメディアとし、純水を媒体としてナイロンポット中で遊星ボールミルにより 30 分間湿式混合した。得られたスラリーを乾燥後、大気中、1100℃ で 2 時間仮焼した。得られた仮焼粉をナイロンポットに入れ、メディア及び媒体として、それぞれ、3mmφ ZrO₂ ボール及び純水を用いて遊星ボールミルにより 30 分間湿式粉碎した。得られた粉末を X 線回折及び蛍光 X 線で分析し、表 1 に示したモル比の組成を有するペロブスカイト化合物であることを確認した。

【0025】次に、Bi₂O₃ (試薬特級) を表 1 に示す組成となるように秤量後 (表 1 中、副成分の欄の「mol」とは、主成分 100 モルに対する割合を表す。以下、表 1 中及び表 2 中において同じ。)、先に得られた CaZrO₃ 粉末と上記同様の方法で湿式混合した。得られた混合スラリーを乾燥後、8 重量% のポリビニルアルコール (PVA) 水溶液を粉体に対して 10 重量% 加えて造粒した。造粒粉末を 1000 kg/cm² で加圧成形して、直径 10mm のグリーンペレットを得た。このグリーンペレットを 400℃ の温度で加圧脱脂した後、所定の温度で 4 時間焼成して誘電体磁器を得た。

【0026】得られた誘電体磁器を、厚みが直径の 1/2 程度になるように両面を平行に研磨し、アセトン中で超音波洗浄し、乾燥後、マイクロ波帯域での誘電特性を測定した。マイクロ波帯域での誘電特性は、ネットワークアナライザー (HP 8510C、横河ヒューレットパッカード社製) を用い、誘電体共振器法により、比誘電率及び f₀ Q を求めた。共振周波数は、6 ~ 10 GHz であり、共振周波数の温度変化率 (τ_f) は、25 ~ 80℃ の間で測定した。焼結密度は、アルキメデス法により求めた。結果を表 1 に示した。

【0027】比較例 1

(試料 No. 23) 実施例 1 で得られた CaZrO_3 粉末に対して Bi_2O_3 (試薬特級) を存在させずに、実施例 1 と同様にしてグリーンペレットを焼成したが、 1000°C では全く焼結しなかった。

【0028】(試料 No. 24、25) Ca/Zr (モル比) ≤ 1.00 の CaZrO_3 粉末に対して Bi_2O_3 (試薬特級) を表 1 に示す組成となるように秤量後、実施例 1 と同様にして湿式混合した。得られた混合物を乾燥後、実施例 1 と同様にして焼成したが、 950°C では焼結しなかった。

【0029】(試料 No. 26) Ca/Zr (モル比) > 1.15 の CaZrO_3 粉末に対して Bi_2O_3 (試薬特級) を表 1 に示す組成となるように秤量後、実施例 1 と同様にして湿式混合した。得られた混合物を乾燥後、実施例 1 と同様にして焼成したが、 950°C では焼結しなかった。

【0030】実施例 2

(試料 No. 11) 出発原料として市販の高純度 SrCO_3 (堺化学工業社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。

【0031】実施例 3

(試料 No. 12) 出発原料として市販の SrCO_3 (堺化学工業社製) 及び BaCO_3 (堺化学工業社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。

【0032】実施例 4

(試料 No. 13) 出発原料として市販の SrCO_3 (堺化学工業社製) 及び CaCO_3 (カルシード社製) を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。

【0033】実施例 5

(試料 No. 14~18) 添加物のビスマス $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。なお、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 CaCO_3 (カルシード社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{CaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) $= 1/1$ の組成となるように秤量後混合し、大気中 750°C で 2 時間仮焼して得た。

【0034】実施例 6

(試料 No. 19) 添加物のビスマス $\text{SrO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。なお、 $\text{SrO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 SrCO_3 (堺化学工業社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{SrO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) $= 1/1$ の組成となるように秤量後混合し、大気中 750°C で 2 時間仮焼して得た。

【0035】実施例 7

(試料 No. 20) 添加物のビスマス $\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2$

O_3 として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。なお、 $\text{BaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 BaCO_3 (堺化学工業社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{BaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) $= 1/1$ の組成となるように秤量後混合し、大気中 650°C で 2 時間仮焼して得た。

【0036】実施例 8

(試料 No. 21) 出発原料として市販の SrCO_3 (堺化学工業社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、添加物のビスマス $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。

【0037】実施例 9

(試料 No. 22) 出発原料として市販の BaCO_3 (堺化学工業社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、添加物のビスマス $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 1 に示した。

【0038】実施例 10

(試料 No. 27、28) 出発原料として市販の高純度 CaCO_3 (カルシード社製)、 ZrO_2 (新日本金属社製) 及び TiO_2 (昭和電工社製) を用いたこと、並びに、添加物のビスマス $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 2 に示した。

【0039】実施例 11

(試料 No. 29、30) 出発原料として CaCO_3 (カルシード社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、実施例 1 と同様にして、 CaZrO_3 を得た。次に、表 2 に示す組成となるように秤量した $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ と先に得られた CaZrO_3 とを、実施例 1 と同様にして湿式混合した。混合スラリーを乾燥後、実施例 1 と同様にして誘電体磁器を得、評価した。結果を表 2 に示した。 950°C で焼結し、本発明の範囲内であるが、共振周波数の温度変化率 (τf) が負側に大きくなった。なお、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 CaCO_3 (カルシード社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{CaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) $= 1/1$ の組成となるように秤量後混合し、大気中 750°C で 2 時間仮焼して得た。

【0040】比較例 2

(試料 No. 31) 実施例 11 で得られた CaZrO_3 粉末に対して添加物のビスマス $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ として添加したこと以外は、実施例 1 と同様にして焼成したが、 950°C では全く焼結しなかった。

【0041】比較例 3

(試料 No. 32) 出発原料として CaCO_3 (カルシード社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、実施例 1 と同様にして、 CaZrO_3 を得、次に、 Bi_2O_3 と CaTiO_3 (τf 改善剤) とを表 2 に示す組成となるように秤量し、先に得られた CaZrO_3 と実施

例 1 と同様にして湿式混合した。混合スラリーを乾燥後、実施例 1 と同様にして焼成したが、950℃では焼結しなかった。

【0042】比較例 4

(試料 No. 33) 出発原料として CaCO_3 (カルシード社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、実施例 1 と同様にして、 CaZrO_3 を得、次に、 Bi_2O_3 と SrTiO_3 (τ f 改善剤) とを表 2 に示す組成となるように秤量し、先に得られた CaZrO_3 と実施例 1 と同様にして湿式混合した。混合スラリーを乾燥後、実施例 1 と同様にして焼成したが、950℃では焼結しなかった。

【0043】比較例 5

(試料 No. 34) 出発原料として CaCO_3 (カルシード社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、実施例 1 と同様にして、 CaZrO_3 を得、次に、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ と CaTiO_3 とを表 2 に示す組成となるように秤量し、先に得られた CaZrO_3 と実施例 1 と同様にして湿式混合した。混合スラリーを乾燥後、実施

例 1 と同様にして焼成したが、950℃では焼結しなかった。なお、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 CaCO_3 (カルシード社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{CaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) = 1/1 の組成となるように秤量後混合し、大気中 750℃で 2 時間仮焼して得た。

【0044】比較例 6

(試料 No. 35) 出発原料として CaCO_3 (カルシード社製) 及び ZrO_2 (新日本金属社製) を用い、実施例 1 と同様にして、 CaZrO_3 を得、次に、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ と SrTiO_3 とを表 2 に示す組成となるように秤量し、先に得られた CaZrO_3 と実施例 1 と同様にして湿式混合した。混合スラリーを乾燥後、実施例 1 と同様にして焼成したが、950℃では焼結しなかった。なお、 $\text{CaO} \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$ は、 CaCO_3 (カルシード社製) 及び Bi_2O_3 (試薬特級) を $\text{CaO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ (モル比) = 1/1 の組成となるように秤量後混合し、大気中 750℃2 時間仮焼して得た。

【0045】

【表 1】

	No	主 成 分 組 成		副 成 分	焼成温度 (℃)	焼結密度 (g/cm ³)	比誘電率	f・Q (GHz)	τ f (psm/℃)
			X						
実施例 1	1	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}	1.01	Bi 3.86 mol	900	4.54	26.1	10900	-7
	2				950	4.52	28.1	16900	-7
	3		1.03	Bi 7.76 mol	900	4.62	28.6	6700	-10
	4				950	4.73	30.1	11000	-10
	5		1.05	Bi 7.81 mol	950	4.58	28.0	8200	-13
	6		1.10	Bi 7.94 mol	950	4.50	-	-	-
	7		1.03	Bi 15.5 mol	900	4.86	29.4	3600	-29
	8				950	4.90	29.5	3500	-29
	9		1.10	Bi 15.9 mol	950	4.77	28.1	5400	-17
	10		1.15	Bi 16.1 mol	950	4.75	27.5	1100	-
実施例 2	11	Sr _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 9.87 mol	950	5.53	31.1	1100	-
実施例 3	12	(Ba _{0.55} Sr _{0.45}) _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 11.1 mol	950	5.95	36.9	1000	-
実施例 4	13	(Sr _{0.95} Ce _{0.05}) _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 9.76 mol	950	5.50	31.0	1000	-
実施例 5	14	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 4.00 mol	950	4.52	23.3	15900	-7
	15			Bi 10.0 mol	900	4.73	28.9	8900	-15
	16				950	4.77	29.5	8900	-15
	17			Bi 20.0 mol	900	4.92	28.8	5800	-27
	18				950	4.93	28.9	5500	-27
実施例 6	19	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 10.0 mol	950	4.82	29.7	8700	-16
実施例 7	20	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 10.0 mol	950	4.75	28.9	7300	+1
実施例 8	21	Sr _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 10.0 mol	950	5.50	31.0	1000	-
実施例 9	22	Ba _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}		Bi 10.0 mol	950	6.15	38.3	2000	-
比較例 1	23	Ca _{1-x} Zr _{1-x} O _{2+x}	1.03	Bi 0.00 mol	1000	焼結せず	-	-	-
	24		0.99	Bi 15.3 mol	950	焼結せず	-	-	-
	25		1.03	Bi 7.70 mol	950	焼結せず	-	-	-
	26		1.20	Bi 16.4 mol	950	焼結せず	-	-	-

	No	主 成 分 組 成	副 成 分	焼成温度 (°C)	焼結密度 (g/cm ³)	比誘電率	f _o Q (GHz)	τ f (ppm/°C)
実施例 10	27	Ca _{1.00} Zr _{0.95} Ti _{0.05} O ₃	Bi 20.0 mol	950	4.90	31.0	6000	±0
	28	Ca _{1.00} Zr _{0.97} Ti _{0.03} O ₃	Bi 10.0 mol	950	4.77	30.0	9000	±0
実施例 11	29	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 20.0 mol	950	4.93	28.9	5500	-27
	30		Bi 10.0 mol	950	4.77	29.5	8900	-15
比較例 2	31	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 1.00 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 3	32	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O _{3.03}	Bi 15.5 mol CaTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 4	33		Bi 15.5 mol SrTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 5	34	Ca _{1.00} Zr _{1.00} O ₃	Bi 10.0 mol CaTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—
比較例 6	35		Bi 10.0 mol SrTiO ₃ 2 mol	950	焼結せず	—	—	—

【0047】

【発明の効果】本発明の誘電体磁器は、上述の構成からなるので、高い比誘電率及びQ値を有し、共振周波数の温度変化に対する変化率が小さい。また、本発明の誘電

体磁器製造用組成物は、1000℃以下の低温で焼結することができるので、銀、銅を内部電極として使用することができる。